I.

Über das Verhalten des Goldes im Chlorstrom als die Ursache der Goldverluste beim chlorierenden Rösten goldhaltiger Erze mit Kochsalz.

II.

Über α-Methyl-α-oxyadipinsäure und die Produkte ihrer trockenen Destillation.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde,

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Werner Langguth

aus

San Franzisco (Cal.)

Freiburg i. Br.
Druck von Karl Henn.
1897.

I.

Über das Verhalten des Goldes im Chlorstrom als die Ursache der Goldverluste beim chlorierenden Rösten goldhaltiger Erze mit Kochsalz.

II.

Über α-Methyl-α-oxyadipinsäure und die Produkte ihrer trockenen Destillation.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde,

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Werner Langguth

aus

San Franzisco (Cal.)

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.
Druck von Karl Henn.
1897.

Die beiden Arbeiten, welche Gegenstand folgender Dissertation bilden, wurden im Universitäts-Laboratorium zu Basel unter der Leitung der Herren Prof. Dr. *J. Piccard* und Dr. *Fichter* ausgeführt.

Meinen verehrten Lehrern spreche ich hiermit für ihren Rat und Beistand, sowie für das mir während meiner Studien stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen bleibenden Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0043

I.

Über das Verhalten des Goldes im Chlorstrom als die Ursache der Goldverluste beim chlorierenden Rösten goldhaltiger Erze mit Kochsalz.

Einleitung.

Die Gewinnung des Goldes aus seinen Erzen, welche lange Zeit nur auf rein empirischer Grundlage beruhte, hat sich heutzutage zu einer rationell und wissenschaftlich betriebenen Technik gestaltet. Ganz allgemein ist die Erkenntnis, dass jedem Golderz, je nach seiner Eigentümlichkeit, ein besonderes Verfahren angepasst werden muss.

Eine der zahlreichen Methoden, welche in Anwendung kommen, besteht in der Extraktion des Goldes mit Chlorwasser, resp. Chloration mit Chlorkalk und Schwefelsäure und Auslaugen des Goldchlorids mit Wasser. Hierbei ist es meist notwendig, das Erz vorher zu rösten, teils um es zu lockern, teils um gewisse Stoffe, wie Schwefel, Antimon, Arsen auszutreiben, oder andere wie Schwefelblei in Sulfat überzuführen, weil sie sonst das Gold gegen das Lösungsmittel schützen würden. Aus dem gleichen Grunde kann es sich empfehlen, wenn das Gold mit Silber legiert ist, letzteres durch eine chlorierende Röstung (Erhitzen des fein gepulverten Erzes mit 3 % Kochsalz in rotierenden

Trommeln bei Luftzutritt) erst in Chlorsilber zu verwandeln, welches sich mit Natriumthiosulfat entfernen lässt, ehe man das Gold mit Chlorwasser extrahiert.

Als chemischer Leiter der Goldchlorinationswerke der Black-Hills Milling & Smelting Co. in Rapid-City, South-Dakota, U. S. A. hatte ich Gelegenheit, das letzterwähnte Verfahren zu prüfen und die Beobachtung zu machen, dass zwischen dem sorgfältig ermittelten Goldgehalt der ursprünglichen Erze vor der chlorierenden Röstung und dem Goldgehalt nach derselben, mit Addition des Goldes in den Flugstaubkammern, stets bedeutende Differenzen sich ergaben.

Ohne auf die zahlreichen von mir aufgestellten Bilanzen näher einzugehen, bemerke ich bloss, dass der Verlust an Gold 5—10—15 % betrug und dass dieselbe Beobachtung auch von Andern gemacht worden ist. *Schnabel* erwähnt in seinem Handbuche der Metallhüttenkunde von 1894, I. Bd., S. 832, die Beobachtung von *Egleston* (Trans. Inst. Min. Eng. Vol. XIX, p. 339) mit Verlusten von 40—90 % Gold!

Man hat diese Goldverluste der Gegenwart des Tellurs und anderen Stoffen, die mit dem Golde flüchtige Verbindungen liefern können, zugeschrieben, oder sie auf die seit *Boyle* (Proust. Journ. de Phys. LXII, p. 132) bekannte Flüchtigkeit des Goldchlorids zurückgeführt.

Um dem Übelstande abzuhelfen, versuchte ich zunächst, die Flugstaubkammern zu erweitern und zu verlängern, um das verflüchtigte Gold zu kondensieren, aber vergebens. Eine Anreicherung des Flugstaubes an Gold findet dadurch überhaupt nicht statt: der Goldgehalt des Flugstaubes war stets ungefähr dem Goldgehalt des Erzes gleich. Die Kammern erfüllten nur den Zweck, die bedeutende Menge Erz wiederzugewinnen, welche durch die rotierenden Rösttrommeln verstäubt wird.

Weitere Versuche durch Kühlung der Gase oder Behandlung mit Wasser führten zu keinem bessern Resultat, obschon das Goldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ja nicht flüchtig und im Wasser ungemein leicht löslich ist.

Die Sache blieb rätselhaft; *es schien beinahe, als ob hier eine weitere, unbekannte, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige, in Wasser unlösliche Verbindung von Gold mit Chlor vorliege.*

Unter diesem Eindruck war ich entschlossen, sobald mir die Zeit und Gelegenheit hierzu gegeben würde, durch genaue Versuche im Kleinen dem Rätsel näher zu treten, speziell die Einwirkung des Chlors auf Gold zu studieren.

Dies war mir im Universitätslaboratorium zu Basel unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. *Piccard* ermöglicht.

Bisherige Arbeiten über die Verbindungen von Gold mit Chlor und deren Flüchtigkeit.

Die Frage der Einwirkung von Chlor auf Gold bei verschiedenen Temperaturen ist schon oft Gegenstand von Untersuchungen und Publikationen gewesen. Ohne sehr weit zurückzugehen, erwähne ich zunächst eine Notiz von *Debray* (Comptes rendus 1869, Bd. 69, p. 984). In knapper und präziser Weise erklärt er den Vorgang vom Standpunkte der unmittelbar vorher von *St. Claire Déville* aufgestellten Dissociationstheorie. Ich komme später darauf zurück.

Prat (Comptes rendus 1870, Bd. 70, p. 840; Jahresbericht 1870, p. 378) glaubte durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Gold ein Chlorid erhalten zu haben, das mehr Chlor enthielt als $AuCl_3$, also vielleicht etwa ein $AuCl_4$.

Umgekehrt behauptete *Thomsen* (Journ. f. pr. Ch. [II] 13, p. 337 und Thermochemische Untersuchungen III, p. 383) im Jahr 1876 und noch im Jahr 1888 (Journ. f. pr. Ch. [II] 37, p. 105), dass bei der Einwirkung von Chlor auf Gold fast ausschliesslich ein $AuCl_2$ oder Au_2Cl_4, resp. eine Verbindung von AuCl mit $AuCl_3$ entstehe.

Nun folgen die umfangreichen Arbeiten von *G. Krüss* und *Schmidt* in München über die Goldverbindungen überhaupt und speziell über das Atomgewicht des Goldes (Ber.

XX, p. 205, 211, 2634; Ann. d. chem. 238, p. 30 u. 241). Diese Forscher widerlegen wohl mit Recht sowohl die Existenz von *Prat's* $AuCl_4$ als die von *Thomsens* $AuCl_2$ als wirklicher chemischer Verbindungen. Für die Einwirkung des Chlors auf Gold bei verschiedenen Temperaturen wird jedoch kein klares Bild entworfen, jedenfalls nicht die richtige Deutung gegeben.

Thatsächlich ist es wohl richtig, dass bei 140° das Gold sehr leicht in ein Auro-Aurichlorid verwandelt wird, aus welchem bei 180° etwas rotbraunes $AuCl_3$ weiter sublimiert, während die Hauptmasse in Cl und grünliches AuCl zerfällt. Nicht mehr unbedingt richtig ist die Behauptung: „dass alle Chlorverbindungen des Goldes im Chlorstrom bei einer Temperatur von 220° *vollständig* zersetzt werden, dass bei einer höheren Temperatur Gold den Halogenen gegenüber *intakt* bleibt und erst über 1000° gegen Chlor wieder reaktionsfähig zu werden beginnt“ (Ber. XX, p. 2641, Fussnote), ähnlich dem Platin, wohl in Folge der Dissociation der Chlormoleküle in aktive Atome. (Troost und Hautefeuille, Comptes rendus, Bd. 84. 2. 1877, p. 946; V. Meyer und C. Langer, Pyrochemische Untersuchungen).

In der Publikation (Ber. XX, p. 211) wird ferner von *Krüss* und *Schmidt* ausdrücklich gesagt, dass bei der Temperatur von 300°, „bei welcher nach *Debray* das Gold im Chlorstrom ein flüchtiges Chlorid abgiebt, das Gold unverändert *bleibt*“. Hier kann ich unmöglich *Krüss* und *Schmidt* Recht geben. Aus meinen Untersuchungen geht im Gegenteil hervor, dass *Debray* bei seiner vollkommen klaren theoretischen Vorstellung des Prozesses auch experimentell richtig beobachtet hatte.

Man darf nicht die Verflüchtigung des Goldes in einer Chloratmosphäre mit der Bildung des Goldchlorides oder mit dessen Flüchtigkeit (mit oder ohne Dissociation) verwechseln. Das sind drei verschiedene Dinge. Thatsächlich wird das Gold, welches allerdings am stärksten gegen 150° und dann wieder gegen 1000° vom Chlor angegriffen ist, doch bei allen Zwischentemperaturen, auch bei 250—300°

merklich verflüchtigt (*Schnabel*, Metallhüttenkunde, Bd. I, S. 832).

Krüss ist wahrscheinlich zu seiner nicht ganz richtigen Behauptung verleitet worden, teils durch den Umstand, dass Gold bei 300 ° im Chlorstrom blank bleibt, teils durch die nur bedingt richtige Beobachtung, dass alle Chlorverbindungen des Goldes bei 220 ° zersetzt werden. Als ob eine Verbindung sich nicht bilden könnte bei einer Temperatur, wo sie sich zersetzt! Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich zu Wasser bei derselben hohen Temperatur, wo Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird; wo der Gleichgewichtszustand sich befindet, d. h. ob die Reaktion nach der einen oder nach der andern Richtung verläuft, ob sie vollständig oder unvollständig erfolgt, hängt bei dissociierbaren Substanzen, ausser von der Temperatur, wesentlich von der Masse ab, in welcher die Komponenten und das Produkt zur Wechselwirkung kommen.

Präziser als *Debray* könnte man sich übrigens nicht ausdrücken: „Wenn das Goldchlorid in einer chlorfreien Atmosphäre bei einer Temperatur, wo es anfängt sich zu dissociieren, erhitzt wird, so zerfällt es beispielsweise in Chlor und Goldchlorür; aber ein solcher Zerfall kann offenbar nicht stattfinden in einer Atmosphäre, wo das Chlor eine höhere Spannung besitzt als die Dissociationsspannung des Goldchlorids bei der Versuchstemperatur. Und wenn das Goldchlorid eine merkliche Dampfspannung besitzt bei der Temperatur, wo seine Dissociationsspannung noch nicht 760 mm erreicht hat, so ist es klar, dass man es bei dieser Temperatur und in einem Chlorstrom bei atmosphärischem Druck wird verflüchtigen können. — Das ist es gerade, was bei meinem Versuche geschieht.“

So schreibt *Debray* beinahe schon 20 Jahre vor *Krüss*. Ich kann die Angaben des Ersteren nur vollständig bestätigen.

Experimenteller Teil.

In spezieller Rücksicht auf die Verflüchtigung des Goldes bei der chlorierenden Röstung habe ich im Basler Universitätslaboratorium, unter Leitung des Herrn Prof. *Piccard*, die Einwirkung des Chlors auf das Gold zum Gegenstand einer erneuten Untersuchung gemacht. Ganz allgemein habe ich im Gegensatz zu *Krüss* und *Schmidt*, in Übereinstimmung mit *Debray* konstatiert, dass in einer Chloratmosphäre Gold bei jeder Temperatur mehr oder weniger, also auch bei 300—400°, angegriffen wird. Es folgt daraus, dass irgend eine Verbindung von Gold und Chlor bei dieser Temperatur und in einer Chloratmosphäre dampfförmig, unzersetzt bestehen kann.

Auf der anderen Seite sind die beiden einzigen bekannten Au- und Cl-Verbindungen, Goldchlorür und Goldchlorid, bei gewöhnlicher Temperatur ganz und gar nicht flüchtig; sie müssten sich somit im kalten Teile der Apparate vollständig kondensieren lassen. Auch müssten sich beide durch Wasser zurückhalten lassen, da das Goldchlorid in Wasser ausserordentlich löslich ist, das Chlorür aber von Wasser (wenn auch in der Kälte nur langsam) zersetzt wird.

In das eine Ende einer ca. 1 m langen Verbrennungsröhre wurde reines Gold als dünnes Blech oder als Schwamm in einem Porzellanschiffchen ca. 5 cm weit eingeführt, erhitzt, und darüber reines trockenes Chlorgas geleitet. Die Röhre wurde auf mindestens drei Viertel ihrer Länge kalt gehalten und, um etwa mitgerissene feste Teilchen zurückzuhalten, mit einem Pfropfen von Asbest oder Glaswolle

versehen. Das ausgeströmte Chlorgas wurde in die nichtleuchtende Flamme eines *Bunsen*'schen Brenners geleitet und färbte dieselbe schön grün.

Es zeigte das charakteristische Spektrum des Goldchlorides. Nachdem ein langsamer Chlorstrom vier Stunden lang auf das erhitzte Gold eingewirkt hatte, ergab die quantitative Bestimmung der Gesamtmenge des Goldes im Schiffchen und in der Röhre ein Manko von 0,1055 gr auf 2,282 gr Gold, also 4,62 %.

Daraus geht hervor, dass weder eine gewöhnliche Luftkühlung noch das Passieren durch Glaswolle den Verlust an Gold verhindert.

Bei einem zweiten Versuche wurde das austretende Chlor ausserdem durch eine lange U-förmige Röhre geleitet, welche in einem Kältegemisch von Eis und Kochsalz stark abgekühlt wurde. Auch dann war das Chlor goldhaltig und die Analyse ergab einen Gesamtverlust von 0,0653 gr Gold auf 2,000 gr während vierstündiger Einwirkung des Chlorgases, also 3,26 %.

Bei weiteren Versuchen wurden nacheinander 1, 2, 3 Waschflaschen mit Wasser vorgelegt und das Gas in einem Gasometer über Wasser aufgefangen. Das Gas zeigte immer noch die Spektrallinien des Goldchlorids. Nach sechsstündiger Einwirkung eines etwas kräftigeren Chlorstromes ergab die Gesamtbestimmung des Goldes in dem Schiffchen, in der Röhre und in den Waschflaschen ein Defizit von 0,1525 gr auf 2,0485 gr Gold oder 7,44 %. Am andern Tage, ja sogar nach 48 Stunden, waren noch Spuren von Gold im Gase nachweisbar und erst nach dreitägigem Stehen über Wasser war das Gold endlich aus dem Gase verschwunden!

Wie ist diese ganz unerwartete Erscheinung zu erklären?

Bei genauerer Beobachtung des Gases im Gasometer erkennt man, dass dasselbe, trotz des Passierens durch Glaswolle, durch Kühlröhre, Waschflaschen etc., nicht ganz durchsichtig, sondern etwas nebelig getrübt ist. — *Das Gold bleibt in ganz fein verteiltem Zustande so lange im Chlor-*

gas suspendiert, und zwar, da Chlor im Überschuss vorhanden, sicher als Goldchlorid, was bei dem ausserordentlich hohen spezifischen Gewicht und der ausserordentlichen Löslichkeit des Goldchlorids in Wasser höchst auffallend ist.

Wenn diese festen Teilchen (oder vielmehr Tröpfchen) so lange in Suspension bleiben, so kommt es wohl daher, dass sie wegen ihrer Kleinheit eine relativ grosse Oberfläche besitzen, folglich beim Fallen eine grosse Reibung an den Chlormolekülen erfahren. Und da sie auf der andern Seite doch noch unendlich viel grösser sind als die Gasmoleküle, so vermögen die Stösse, die sie von den Letzteren empfangen, sie nicht in Bewegung zu setzen; sie selbst besitzen keine andere Bewegung als die des Falles infolge der Einwirkung der Schwerkraft.

Suchen wir Analoga von so grosser Verteilung der Materie, so erinnern wir uns zunächst an die jahrelange Suspension von Staubteilchen in der Luft nach dem Krakatoaereignis. Nach Berechnung von *Helmholtz* hatten die festen Teilchen eine Höhe von 65 Kilometer in der Atmosphäre erreicht. *Ch. Dufour* fand anfangs 70, später 61 Kilometer. Jetzt nach 14 Jahren hat sich der Staub wohl ganz abgesetzt.

Wenn wir annehmen dürfen, dass unsere Goldchloridtröpfchen, im Falle sie eben so hoch geschleudert worden wären wie der Krakatoastaub, zum Absetzen soviel Zeit gebraucht hätten, wie sie aus den Dimensionen unseres Gasometers und der dort verbrauchten Zeit berechnet werden kann, so müssten die spezifisch so schweren Goldchloridtröpfchen einige Tausend Jahre in der Luft geschwebt haben.

Ein anderer Fall ist derjenige der Theertröpfchen im Leuchtgas, welche trotz des Passierens durch Condensatoren, Koakstürmen etc. ausserordentlich hartnäckig in Suspension bleiben.

Am allgemeinsten bekannt unter den Chemikern sind die Fälle von Salmiak-Phosphorsäure-Schwefelsäure-Nebel, welche in der Praxis sogar einige Schwierigkeiten bereiten.

Indem man die Absorption eines solchen Rauches analog derjenigen eines Gases durchführen wollte, hat man gewöhnlich durch Abkühlung der Absorptionsflüssigkeit die Lösung zu befördern gesucht. Das ist aber ganz verkehrt wie *Schlösing* (Comptes rendus, Bd. 95 [1882], p. 1187) in geistreicher Weise gezeigt hat. Im Gegenteil erfolgt eine Lösung derartiger Suspensionen am besten in der Hitze, wo die (Gas)moleküle des Wasserdampfes eine grosse Beweglichkeit besitzen, dieselbe auf die festen Teilchen übertragen und so deren Mischung und Berührung mit den Dampfbläschen befördern.

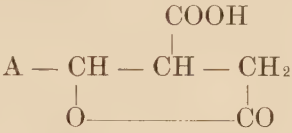
Diese letzte Bemerkung führte mich dazu, nachdem ich die wahre Ursache der grossen Goldverluste bei der chlorierenden Röstung erkannte, auch einen Vorschlag zur Vermeidung derselben zu machen, nämlich die Anwendung von heissem Wasser, sei es in Form von in die Flugstaubkammern eingeblasenen Dampfes, sei es in Koakstürmen. Die gleichzeitige Anwendung von schwefeliger Säure, welche beim Rösten schwefelhaltiger Golderze von selbst entsteht und das Goldchlorid reduzieren würde, befördert die Absorption. Versuche im Kleinen haben sehr gute Resultate ergeben.

II.

Ueber α-Methyl-α-oxyadipinsäure und die Produkte ihrer trockenen Destillation.

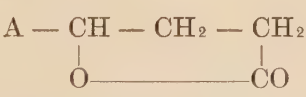
Einleitung.

Fittig hat bei der Destillation der Paraconsäuren von der allgemeinen Formel:



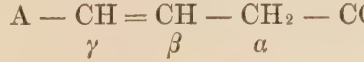
dreierlei Produkte erhalten (vgl. *Fittigs* Vortrag vor der Deutschen chemischen Gesellschaft, Ber. XXVII 2658, und Ann. 258, 1).

I. Durch Kohlensäureabspaltung ein neutrales Lacton von der Konstitution:

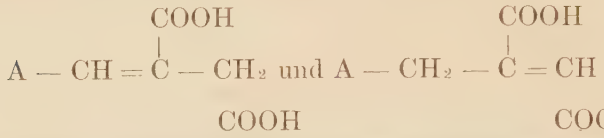


nur in kleiner Menge entstehend.

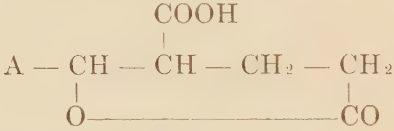
II. Als Hauptprodukt durch Kohlensäureabspaltung eine diesem Lacton isomere, einbasische ungesättigte Säure von der Konstitution:



III. Zwei mit der Paraconsäure isomere, ungesättigte zweibasische Säuren, welche Homologe der Ita- und Citraconsäure sind, von folgender Formel:

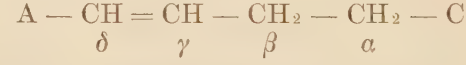


Fichter (Habilit. Basel 96, Ber. XXIX 2367) erhielt bei der trockenen Destillation von γ-carboxylirten δ-Lactonsäuren von der allgemeinen Formel:

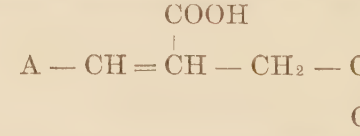


folgende Produkte:

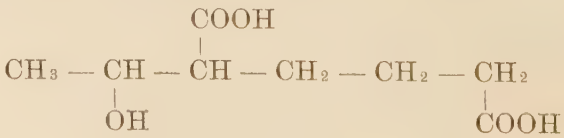
I. Als Hauptprodukt durch Kohlensäureabspaltung eine $\gamma\delta$-ungesättigte einbasische Säure von folgender Konstitution:

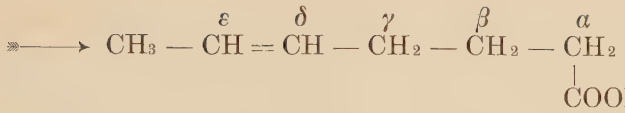


II. Durch Umlagerung eine ungesättigte zweibasische, der Lactonsäure isomere Säure von der Konstitution:



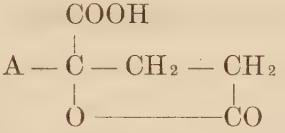
Herr Stud. *Gully* erhielt im hiesigen Laboratorium bei der Destillation der ε-Oxy-α-Äthyladipinsäure, deren Hydroxyl- und mittelständige Carboxylgruppe noch um ein Glied weiter nach rückwärts verschoben sind, als Hauptprodukt eine δ-ε-Heptensäure:





Es bot viel Interesse, zweibasische Oxysäuren von noch anderer Konfiguration der trockenen Destillation zu unterwerfen und ihre Zersetzungsprodukte zu studieren.

Fittig hat mit *Tümpel* (Ann. 256, 56) eine Lactonsäure vom Typus:



in dieser Hinsicht untersucht. Die Arbeit ist leider unvollendet geblieben. Nach gütiger Privatmitteilung von Prof. *Fittig* entstand bei der Destillation Tiglinsäure.

Die vorliegende Arbeit ist der Beschreibung einer neuen zweibasischen Oxysäure von ähnlichem Typus, der α-Oxy-α-methyladipinsäure, sowie ihrer Destillationsprodukte gewidmet.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial.

Zur Gewinnung der Acetobuttersäure diente der zuerst von *Wislicenus* und *Limpach* (Ann. 192, 128) dargestellte Acetoglutarsäureester. Der letztere wurde durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natracetessigester gewonnen.

Die β-Jodpropionsäure wurde mit Alkohol und Schwefelsäure verestert, der Ester durch Waschen mit Eiswasser zuerst von der grössten Menge Schwefelsäure und Alkohol, dann mit Natronlauge von freiem Jod und dem Rest der Säure befreit und nach nochmaligem Waschen mit Eiswasser mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet.

Der β-Jodpropionsäureester reagiert sehr glatt auf Natracetessigester unter Bildung von Acetoglutarsäureester. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird nach 2—3 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade durch Destillation im trockenen Luftstrome von Alkohol befreit. Man giesst das Gemisch alsdann in kaltes Wasser, wobei sich der Ester abscheidet. Derselbe wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Ester im Vacuum durch fraktionierte Destillation gereinigt. Er siedet bei 12—14 mm Druck zwischen 150—160° und stellt so ein farbloses Öl dar.

Durch Ketonspaltung des Acetoglutarsäureesters beim Kochen mit der doppelten Menge Salzsäure (1 : 2) wurde die Acetobuttersäure erhalten. Nach dem Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Äther, Trocknen der ätherischen

Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers, wird der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen und der bei 265—275° übergehende Anteil aufgefangen.

Da die Acetobuttersäure mit 1 Mol. Krystallwasser ein sehr beständiges Hydrat bildet, welches gut krystallisiert (*L. Wolff*, Ann. 208, 130) so wurde sie zur vollständigen Reindarstellung mit der berechneten Menge dest. Wasser versetzt, in Äther gelöst und durch langsames Verdunsten des Äthers das Acetobuttersäurehydrat in grossen durchsichtigen, oft fingerlangen, wasserhellen Krystallnadeln und Säulen erhalten.

Darstellung des Cyanwasserstoffadditionsproduktes der Acetobuttersäure.

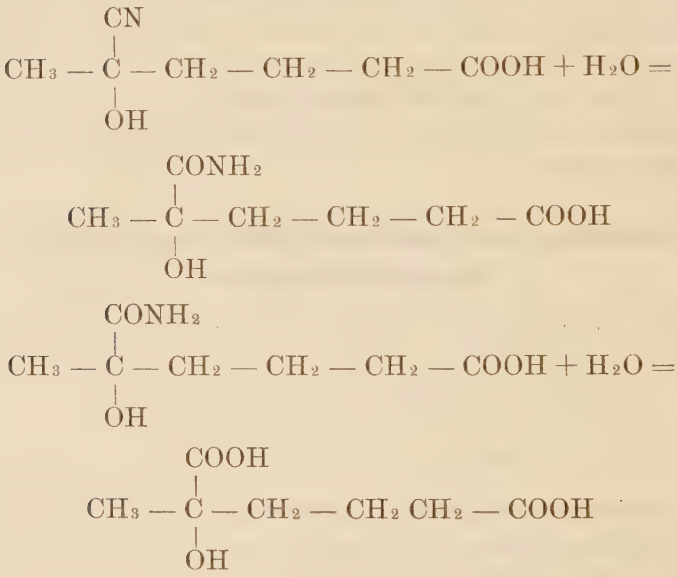
$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH + HCN =$$

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CN}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$$

Als beste Methode der Darstellung erwies sich folgende. Die berechnete Menge fein gepulverten Cyankaliums (d. h. etwas mehr als 2 Mol. KCN auf 1 Mol. Säure) wird mit etwas Wasser angefeuchtet und dazu unter Abkühlung tropfenweise die Acetobuttersäure während 12 Stunden zugesetzt. Es ist gut jedesmal tüchtig durchzuschütteln und das Kölbchen mit einem Uhrglase zu verschliessen. Hierbei färbt sich das Gemisch gelb bis rötlichbraun. Man lässt es über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Im Verlauf des folgenden Tages setzt man zu dem Gemisch die dem Cyankalium äquivalente Menge Salzsäure zu. Hierbei scheidet sich Chlorkalium ab und es tritt dunkelbraune bis schwarze Färbung ein. Nach nochmaligem Stehenlassen über Nacht spült man das Reaktionsprodukt in einen Schüttelcylinder und äthert aus. Die von Äther befreiten und vereinigten, rötlichen, syrupartigen Rückstände ent-

halten das Cyanhydrin der Acetobuttersäure, das ohne besondere Reinigung weiter verarbeitet wurde.

Darstellung der α-Methyl-α-oxyadipinsäure aus dem Cyanhydrin der Acetobuttersäure durch Verseifung mit Salzsäure.



Zu dem in einem Kölbchen befindlichen Cyanhydrin der Acetobuttersäure wird das gleiche Volumen reiner conc. Salzsäure gesetzt und das Gemisch ca. 4 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich reichlich Chlorammonium ausscheidet. Diese Menge Salzsäure genügt, um das Cyanhydrin direkt in die Säure überzuführen. Das als Zwischenprodukt sich bildende Amid entgeht deshalb der Beobachtung. Das Gemisch wird jetzt auf die Hälfte seines Volumens eingeengt und mit Äther sehr oft ausgeschüttelt. Es ist dies notwendig, weil die Säure in Äther nicht allzu leicht löslich ist. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb die α-Methyl-α-oxyadipinsäure als etwas gelbliche, klare, syrupartige Flüssigkeit

zurück, welche nach mehrtägigem Stehen zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte.

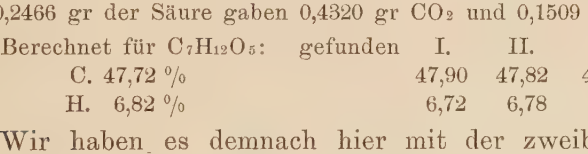
Dieselbe wurde in dest. Wasser gelöst und zur völligen Entfärbung wiederholt mit Tierkohle behandelt.

Der nach dem Abdampfen erhaltene farblose Krystallkuchen wurde in kleinen Portionen von ca. 5—10 gr in absolutem Äther gelöst. Man fügt jetzt vorsichtig Petroläther bis zur beginnenden Trübung zu. Nach längerem Stehen scheidet sich am Boden des Kölbchens etwas syrupöse Säure aus. Von dieser giesst man in ein frisches Gefäss ab und setzt nochmals sehr vorsichtig Petroläther bis zur beginnenden Trübung zu. Nach etwa 12stündigem Stehen erhält man ganz kleine Drusen von Kryställchen. Auf diese Weise durch häufige Wiederholung der Operation, und wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther, kann man mit geringer Mühe die ganze Menge der α-Methyl-α-oxyadipinsäure in krystallisiertem Zustande erhalten. Sie schmilzt alsdann bei 92° und weiteres Umkrystallisieren erhöht den Schmelzpunkt nicht mehr.

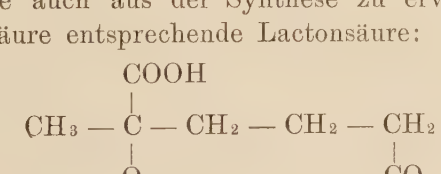
I. 0,2480 gr der Säure gaben 0,4356 gr CO_2 und 0,1500 gr H_2O.
II. 0,2740 gr der Säure gaben 0,4805 gr CO_2 und 0,1672 gr H_2O.
III. 0,2466 gr der Säure gaben 0,4320 gr CO_2 und 0,1509 gr H_2O.

Berechnet für $C_7H_{12}O_5$:	gefunden	I.	II.	III.
C. 47,72 %		47,90	47,82	47,77 %
H. 6,82 %		6,72	6,78	6,80 %.

Wir haben es demnach hier mit der zweibasischen Oxysäure von der Formel:



zu thun, wie auch aus der Synthese zu erwarten war. Die dieser Säure entsprechende Lactonsäure:



hat die berechnete Zusammensetzung:

$C_7H_{10}O_4$ C = 53,16 % H = 6,33 %.

Man erhält dieselbe bei längerem Erhitzen der α-Methyl-α-oxyadipinsäure auf 100°. Nach monatelangem Stehen im Vacuumexsiccator erstarrt der grösste Teil der Lactonsäure zu einer strahlenförmig krystallisierten Masse. Diese Lactonsäure zeichnet sich aber durch grosse Unbeständigkeit aus. Sie ist derartig hygroskopisch, dass schon beim Öffnen des Exsiccators die Krystalle zerfliessen und sich die Lactonsäure durch Wasseraufnahme wieder in die Oxysäure verwandelt. Eine Elementaranalyse der krystallisierten Lactonsäure war unter diesen Verhältnissen natürlich nicht auszuführen.

Die α-Methyl-α-oxyadipinsäure unterscheidet sich in Hinsicht ihrer Beständigkeit in auffälliger Weise von andern Oxysäuren dieser Art. Die δ-Oxysäuren gehen nämlich im allgemeinen immer zum Teil in δ-Lactone über (vgl. *L. Wolff*, Ann. 216, 133 und *C. Christ*, Ann. 268, 110) und die Capro-δ-Lacton-γ-Carbonsäure von *Fichter* kann nur als Lactonsäure krystallisiert erhalten werden.

Die α-Methyl-α-oxyadipinsäure ist aber als Oxysäure viel beständiger denn als Lactonsäure. Die α-Methyl-α-oxyadipinsäure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther hingegen etwas schwerer löslich. Zur besseren Charakterisierung der Säure wurden folgende Salze dargestellt.

Baryumsalz der α-Methyl-α-oxyadipinsäure.

3 gr der Säure wurden in heisser wässeriger Lösung mit Baryumhydroxyd neutralisiert, das überschüssige Hydroxyd durch Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten im Vacuumexsiccator und bei häufigem Umrühren, bildete das Baryumsalz eine glasähnliche, blättrige, weisse Masse, welche feinen krystallinischen Blättchen äusserst ähnlich, in der That aber nur ein strukturloser, amorpher Körper ist.

Derselbe zerfällt beim Reiben zu einem weissen spröden Pulver.

I. 0,3029 gr des bei 140—150° zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes gaben 0,2257 gr Ba SO_4.
II. 0,2920 gr des bei 140—150° zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes gaben 0,2178 gr Ba SO_4.

Berechnet für $C_7H_{10}O_5$ Ba:	gefunden	I.	II.
Ba: 44,05 %		43,81 %	43,86 %.

Calciumsalz der α-Methyl-α-oxyadipinsäure.

5 gr der α-Methyl-α-oxyadipinsäure wurden in dest. Wasser gelöst, zum Kochen erhitzt und während des Kochens Kalkmilch bis zur Neutralisation zugesetzt. Nach Ausfällen des überschüssigen Kalkes wurde das Filtrat zuerst auf dem Wasserbade eingeengt, dann im Vacuumexsiccator getrocknet; schliesslich hinterblieb ein spröder, glasartiger Leim, der beim Reiben zu einem weissen Pulver zerfiel.

I. 0,2530 gr des bei 135—140° getrockneten Salzes gaben 0,1584 gr $CaSO_4$.
II. 0,2750 gr des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1727 $CaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_{10}O_5$ Ca:	gefunden	I.	II.
Ca: 18,69 %		18,41 %	18,47 %.

Silbersalz der α-Methyl-α-oxyadipinsäure.

Das Silbersalz wurde durch Wechselzersetzung der wässerigen Lösung des Kalksalzes mit salpetersaurem Silber als gallertartiger Niederschlag gewonnen. Derselbe wurde abgesaugt, mit dest. kaltem Wasser gut ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Das getrocknete Silbersalz bildet eine etwas gelblich gefärbte, harte, spröde Masse, welche an der Oberfläche durch Einwirkung des Lichtes sich allmählich bräunt.

I. 0,2140 gr des bei 50° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1184 gr Ag.
II. 0,3158 gr des bei 50° getrockneten Salzes gaben 0,2492 gr CO_2 und 0,0737 gr H_2O und hinterliessen 0,1748 gr Ag.

Berechnet für $C_7H_{10}O_5Ag_2$:	gefunden	I.	II.
C: = 21,54 %		—	21,52 %
H: = 2,56 %		—	2,59 %
Ag: = 55,38 %		55,32 %	55,35 %.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Durch heisses Wasser wird es zersetzt.

Destillation der α-Methyl-α-oxyadipinsäure.

Die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther rein erhaltene α-Methyl-α-oxyadipinsäure wurde der trockenen Destillation unterworfen. Als Vorlage diente ein grösserer Kolben und als Kühler eine ca. 35 cm lange Glasröhre. Bei langsamer Steigerung der Temperatur schmolz zuerst die krystallinische Masse. Bei 100° ging zunächst Wasser über und bald darauf begann eine Entwicklung von Kohlendioxydgas, welche immer lebhafter wurde. Die Temperatur wurde jetzt langsam gesteigert und während allmählich das Thermometer auf 200° stieg, nahm die Kohlensäureentwicklung ab und es zeigten sich in der Kühlröhre die ersten öligen Tropfen. Es destilliert nun ein zuerst farbloses Öl, das einen schweissähnlichen Geruch besitzt und bei gesteigerter Temperatur immer gelblicher und dunkler wurde. Zum Schluss stieg die Temperatur bis auf ca. 300°.

Im Destillierkölbchen traten bräunliche Dämpfe auf und das Destillat wird braun und dickflüssig. Die Destillation ist jetzt beendet. Im Kölbchen bleibt ein wenig eines dunklen und wasserunlöslichen Harzes zurück.

Das Destillat wurde zur weiteren Verarbeitung mit conc. Sodalösung versetzt, bis es schwach alkalisch reagiert und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine unangenehm riechende, braune, syrupöse Masse, welche als „Neutrale Körper“ mit A bezeichnet seien. Hierdurch wurde das bräunliche Destillat fast vollständig entfärbt und zu gleicher Zeit von harzartigen Körpern befreit.

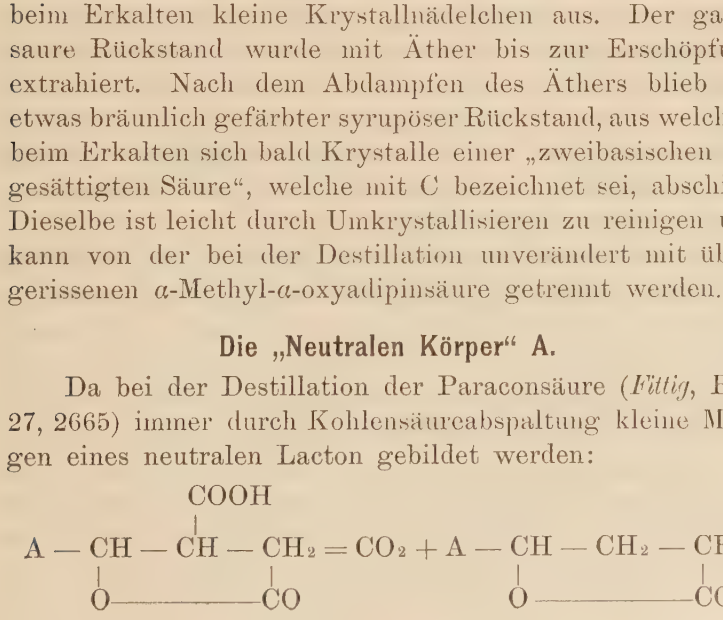
Die alkalische Lösung wurde mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserdampfstrom destilliert. Das zuerst Übergehende war milchig weiss gefärbt und auf der Oberfläche des Destillates erschienen kleine Öltröpfchen. Später wurde das Destillat wieder klar, indem das hinzukommende Wasser alles wieder in Lösung brachte. Hörte das Destillat auf mit Lackmuspapier sauer zu reagieren, so ist der mit Wasserdämpfen flüchtige Teil übergetrieben und die Operation wird unterbrochen.

Das gesamte Destillationsprodukt wurde jetzt mit Baryumcarbonat neutralisiert und nach dem Filtrieren auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei schied sich zuerst ein in schönen weissen Nädelchen krystallisierendes Baryumsalz aus. Bei weiterem Eindampfen schien ein anderes syrupöses nicht krystallisierendes Baryumsalz als etwas gelblich gefärbte, klebrige Masse zurückzubleiben. Das Gemisch beider „Baryumsalze einbasischer ungesättigter Säuren“ sei mit B bezeichnet.

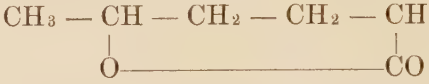
Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation fielen beim Erkalten kleine Krystallnädelchen aus. Der ganze saure Rückstand wurde mit Äther bis zur Erschöpfung extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein etwas bräunlich gefärbter syrupöser Rückstand, aus welchem beim Erkalten sich bald Krystalle einer „zweibasischen ungesättigten Säure“, welche mit C bezeichnet sei, abschied. Dieselbe ist leicht durch Umkrystallisieren zu reinigen und kann von der bei der Destillation unverändert mit übergerissenen α-Methyl-α-oxyadipinsäure getrennt werden.

Die „Neutralen Körper“ A.

Da bei der Destillation der Paraconsäure (*Fittig*, Ber. 27, 2665) immer durch Kohlensäureabspaltung kleine Mengen eines neutralen Lacton gebildet werden:



so war hier in den Destillationsprodukten der α-Methyl-α-oxyadipinsäure das der einbasischen ungesättigten Säure isomere Caprodeltalacton (*L. Wolff*, Ann. 216, 133) zu erwarten:



Die „Neutralen Körper“ wurden deshalb mit Baryumhydroxyd am Rückflusskühler aufgekocht; dabei zeigte sich in der Kühlröhre ein Öl, das aus der stark alkalischen Lösung mit Wasserdampf abdestilliert wurde. Dasselbe besass einen scharfen und sehr charakteristischen Geruch, konnte aber, weil seine Gesamtmenge sehr gering war, nicht weiter untersucht werden.

Die zurückgebliebene stark alkalische Lösung wurde von den ausgeschiedenen dunklen Harzen abfiltriert und das überschüssige Barythydrat durch Kohlensäure ausgefällt und abfiltriert. Die Lösung wurde alsdann zur fraktionierten Krystallisation eingeengt, nachdem sie mit Tierkohle entfärbt worden war. Die ersten Ausscheidungen glichen in jeder Hinsicht den mit B bezeichneten „Baryumsalzen einbasischer ungesättigter Säuren“ und gaben auch in der That nach Ansäuren und nachfolgender Wasserdampfdestillation dieselben weiter unten beschriebenen einbasisch ungesättigten Säuren.

In den letzten Fraktionen wurde ein amorphes Salz erhalten, welches auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Aus diesem Baryumsalz wurde durch Ansäuren und Ausäthern eine stark nach Lacton riechende Substanz erhalten, welche als δ-Lacton der normalen Capronsäure angesprochen werden muss. Die Gesamtmenge war aber zu gering um eine genaue Identifizierung zu ermöglichen. Ein Lacton wird demnach bei der Destillation der α-Methyl-α-oxyadipinsäure nur in sehr geringer Menge gebildet.

Trennung und Reindarstellung der Baryumsalze der einbasisch ungesättigten Säuren B.

Beim Auskochen einer kleinen Menge des Gemisches der völlig getrockneten Baryumsalze der mit Wasserdämpfen übergetriebenen einbasischen ungesättigten Säuren mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler löste sich ein grosser Teil der Salzmasse auf und schied sich beim Erkalten zum Teil als völlig weisses krystallinisches Baryumsalz wieder aus. Das ungelöst gebliebene und das aus der Lösung wieder auskrystallisierte Salz wurde abgesaugt.

Dieses in Alkohol schwer lösliche Salz krystallisierte nachher aus Wasser in glänzenden Nädelchen aus. Die alkoholische Mutterlauge dagegen ergab beim Abdampfen auf dem Wasserbade eine etwas gelblich gefärbte, syrupöse Masse, welche nach völligem Entfernen des Alkohols zu einem gelben, spröden, amorphen Pulver zerfiel.

Es schien auf diese Weise also eine Trennung des schön krystallisierenden Baryumsalzes von dem nicht oder nur sehr schlecht krystallisierbaren Salz auf Grund ihrer verschiedenen Alkohollöslichkeit möglich zu sein. Das ganze Gemisch der Baryumsalze wurde deshalb auf diese Weise behandelt.

So wurde das in Alkohol unlösliche oder doch schwer lösliche Baryumsalz gleich farblos erhalten, und konnte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser, wobei es in glänzenden Nädelchen anschoss, vollkommen rein dargestellt werden. Diese Portion wurde mit D bezeichnet.

Viel schwieriger war es dagegen, das im Alkohol gelöst bleibende Salz zu reinigen, denn diesem haftete eine grössere Menge gefärbter Verunreinigungen an, welche ihrerseits die Ausscheidung des schwerer löslichen Salzes verhinderte. Folgendes Verfahren führte endlich zum Ziel:

Das Baryumsalz wurde durch Wechselzersetzung mit Alkalisulfat ins Alkalisalz übergeführt und aus diesem nach Zugabe von Schwefelsäure die ungesättigten Säuren wieder mit Wasserdampf übergetrieben. Die sauren Destillate wurden dann wieder mit Baryumcarbonat neutralisiert und

die Baryumsalzlösung ziemlich weit eingeengt. Dadurch resultierte noch eine kleine Abscheidung des schön krystallisierenden Baryumsalzes. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation blieb dann endlich das leichter lösliche Baryumsalz als wasserheller Syrup zurück, der erst nach längerem Stehen auf dem Wasserbade in ein rein weisses krystallinisches Pulver zerfiel. Dieses Salz werde E genannt.

Bei den verschiedenen Destillationsversuchen, die mit der α-Methyl-α-oxyadipinsäure ausgeführt wurden, schien das Verhältnis der Mengen des D- und E-salzes je nach der Reinheit der angewandten Oxysäure zu wechseln.

γ-δ-Hexensäure.

Das in schönen glänzenden Krystallnädelchen krystallisierende Baryumsalz D wurde in einem Schüttelcylinder mit einem geringen Überschuss von verd. Salzsäure (1 : 2) versetzt, um die ungesättigte einbasische Säure in Freiheit zu setzen. Das oben schwimmende Öl wurde abgehoben und der noch in Lösung gebliebene Teil durch Ausschüttlung mit Äther gewonnen. Nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde die gesamte Säure der fraktionierten Destillation unterworfen.

Das Thermometer stieg sehr rasch über 200° und von 206—208° ging fast die ganze Menge der Säure über. Bei wiederholter Destillation zeigte sich der Siedepunkt konstant bei 207°. Die sehr flüchtige und hygroskopische Säure wurde im Kügelchen verbrannt.

I. 0,2742 gr Substanz gaben 0,6360 gr CO_2 und 0,2156 gr H_2O.
II. 0,3802 gr Substanz gaben 0,8767 gr CO_2 und 0,2998 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2$:	gefunden I.	II.
C: 63,16 %	63,25 %	62,88 %
H: 8,77 %	8,73 %	8,76 %.

Die Säure ist demnach eine Hexensäure und zwar dieselbe γ-δ-Hexensäure, die *Fichter* durch trockene Destillation der Caprodeltalacton-γ-carbonsäure dargestellt hat. Sie

charakterisiert sich als solche durch ihren Siedepunkt von 207°, durch ihr Erstarren im Kältegemisch und nachherigem Verflüssigen im schmelzenden Eis, am allermeisten aber durch die charakteristischen Eigenschaften ihrer Salze.

Baryumsalz der γ-δ-Hexensäure.

1 gr der Säure wurde in heisser wässriger Lösung mit Baryumcarbonat neutralisiert und das Filtrat bis zur Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten schied sich das γ-δ-hexensaure Baryum in flachen, glänzenden, wenig verästelten, durchsichtigen Nädelchen aus.

I. 0,3080 gr bei 130° getrocknet, gaben 0,1980 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ba$:	gefunden:
Ba: 37,74 %	37,80 %.

Das Salz ist in heissem Wasser nur wenig löslicher als in kaltem. Es krystallisiert deshalb aus einer heissen, gesättigten Lösung beim Erkalten nur eine geringe Menge Salz auf einmal aus.

Calciumsalz der γ-δ-Hexensäure.

1 gr der γ-δ-Hexensäure wurde mit dest. Wasser verdünnt und mit Calciumcarbonat neutralisiert. Nachdem die Lösung filtriert war, wurde sie auf dem Wasserbade bis zur Krystallhaut eingedampft. Beim Stehen und Erkalten löste sich diese Ausscheidung bald wieder auf. Das Salz war also in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte.

Beim längeren Stehen im Exsiccator schieden sich nach und nach reich verästelte Büschel von Nädelchen aus.

0,3550 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 120 bis 130° getrocknet 0,0229 gr H_2O, und die zurückbleibenden 0,3321 gr Salz gaben 0,1685 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ca.H_2O$:	gefunden:
H_2O: 6,34 %	6,45 %.
Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ca$:	gefunden:
Ca: 15,04 %	14,92 %.

γ-δ-hexensaures Cadmium.

1 gr der γ-δ-Hexensäure wurde mit dest. Wasser verdünnt und durch mehrstündiges Kochen mit Cadmiumcarbonat neutralisiert. Nach dem Filtrieren und Eindampfen auf dem Wasserbade krystallisierte das γ-δ-hexensaure Cadmium in flachen, prächtig glänzenden Blättern und Nadeln aus, welche das ganze Becherglas durchsetzten.

0,3405 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0329 gr H_2O, die zurückbleibenden 0,3076 gr Salz hinterliessen nach mehrfachem Abrauchen mit Schwefelsäure und nachherigem leichten Glühen 0,1907 gr $CdSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2$ Cd. H_2O:	gefunden:
H_2O: 9,63 %	9,66 %.
Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2$ Cd:	gefunden:
Cd: 33,14 %	33,38 %.

Das Salz sintert bei 100° etwas zusammen und schmilzt bei 120—130°, indem es sich etwas zersetzt.

Silbersalz der γ-δ-Hexensäure.

1 gr der γ-δ-Hexensäure wurde mit dest. Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisiert. Aus der neutralen Lösung wurde das γ-δ-hexensaure Silber als dicker, weisser, käsiger Niederschlag gefällt.

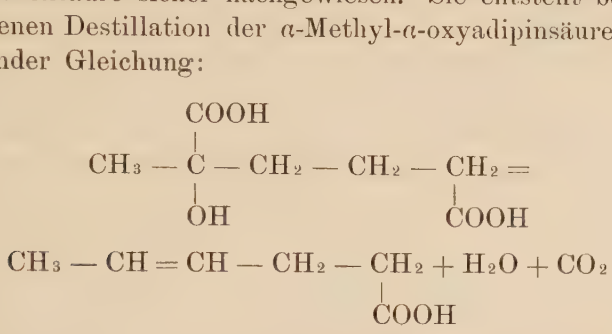
Nach dem Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser wurde der Niederschlag in kochendem Wasser wieder gelöst nach *Fichters* Angabe, ein paar Tröpfchen Hexensäure hinzugegeben bis zur schwachsauren Reaktion und nun abgedampft bis sich eine Krystallhaut zeigte. Beim Abkühlen krystallisierte das γ-δ-hexensaure Silber in haarfeinen, dick ineinander verfilzten stark verästelten Nädelchen.

I. 0,2465 gr des bei 70—80° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1205 gr Ag.

II. 0,2131 gr des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,2906 gr CO_2 und 0,0909 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_9O_2$ Ag:	gefunden	I.	II.
C: 32,58 %		—	32,60 %
H: 4,07 %		—	4,15 %
Ag: 48,87 %		48,88 %	—

Durch alle diese Beobachtungen ist die Säure als γ-δ-Hexensäure sicher nachgewiesen. Sie entsteht bei der trockenen Destillation der α-Methyl-α-oxyadipinsäure nach folgender Gleichung:

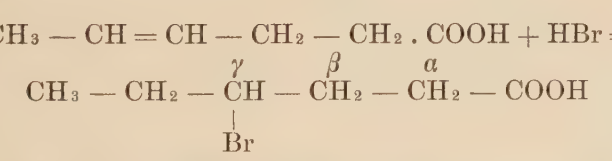


$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3 - C - CH_2 - CH_2 - CH_2 = \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad OH \qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}$$

$$CH_3 - CH = CH - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH_2}} + H_2O + CO_2$$

Bromwasserstoffadditionsprodukt der γ-δ-Hexensäure.

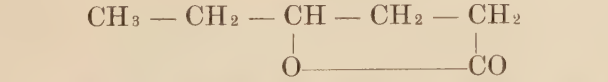
Es war zu erwarten nach Analogie des Verhaltens der Allylessigsäure (*Messerschmidt*, Ann. 208, 94), dass die γ-δ-Hexensäure bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure durch Bromwasserstoffanlagerung in ein Hydrobromid übergehen würde und zwar in die γ-gebromte normale Capronsäure:



$$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_2 . COOH + HBr =$$

$$CH_3 - CH_2 - \overset{\gamma}{\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}} - \overset{\beta}{CH_2} - \overset{\alpha}{CH_2} - COOH$$

und diese sollte durch Bromwasserstoffabspaltung beim Kochen mit Wasser das Capro-γ-Lacton liefern:



$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{CH_2}}$$

Dies letztere siedet bei 220° und kann auch durch die Eigenschaften seines Baryumsalzes leicht identifiziert werden.

8 gr der bei 207° siedenden γ-δ-Hexensäure wurden deshalb in einem mit gut eingeschliffenem Stopfen versehenen Fläschchen mit einem grossen Überschuss von rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt. Zuerst löste

sich die Säure auf; aber nach kurzer Zeit schied sich über dem Bromwasserstoff ein gelbliches Öl ab — das Hydrobromid.

Nachdem die Mischung unter häufigem Durchschütteln 24 Stunden auf einander eingewirkt hatte, wurde das Fläschchen geöffnet, das Produkt mit dest. Wasser verdünnt und bis zur Erschöpfung mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb das Hydrobromid als kaum gelblich gefärbtes Öl zurück. Dasselbe wurde mit dest. Wasser versetzt und am Rückflusskühler 3 Stunden lang zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit war das Hydrobromid völlig als Capro-γ-Lacton in Lösung gegangen. Dasselbe wurde ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb das Capro-γ-Lacton als helles Öl von süsslichem Lactongeruch zurück. Eine Probe desselben auf Brom geprüft gab keine Reaktion. Dasselbe wurde nun mit ein paar Tropfen Schwefelsäure aufgekocht, dann abgekühlt, mit Sodalösung alkalisch gemacht und durch Ätherextraktion das Capro-γ-Lacton wieder gewonnen. Die alkalische Lösung, die an Äther nichts mehr abgab, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und nochmals mit Äther extrahiert. 10 Anschüttlungen hinterliessen kaum einen Tropfen Rückstand, es war demnach alles in Lacton übergeführt.

Durch mehrstündiges Kochen mit Barytwasser am Rückflusskühler wurde das Capro-γ-Lacton in das γ-oxycapronsaure Baryum übergeführt, das überschüssige Barythydrat durch Kohlensäure entfernt und die Lösung verdunstet. Beim Eindampfen der Lösung zersetzte sich das Salz etwas, indem Baryumcarbonat ausfiel und zugleich der Geruch des Lactons auftrat. (Siehe *Hjelt*, Ann. 208, 67.) Nach völligem Eindampfen blieb eine farblose, gummiartige Masse, welche im Exsiccator amorph erstarrte. Das Salz zerfloss an der Luft, war in Alkohol leicht löslich, krystallisierte aber auch aus dieser Lösung nicht, sondern blieb als syrupförmige später hornartig erstarrende Masse zurück.

0,3324 gr des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,1950 gr $BaSO_4$.

Berechnet für: $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$	gefunden:
Ba: 34,33 %	34,49 %.

Sowohl die Eigenschaften des Lactons, als die des Baryumsalzes der entsprechenden Oxysäure zeigen zur Genüge, dass das erwartete Capro-γ-Lacton vorlag.

δ-ε-Hexensäure.

Das schlecht krystallisierende und in Alkohol und Wasser leicht lösliche Baryumsalz E wurde in einem Cylinder mit Salzsäure zersetzt, das oben schwimmende Öl abgehoben und der noch in Lösung befindliche Teil der Säure durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde die Säure der fraktionierten Destillation unterworfen.

Das Thermometer stieg sehr rasch über 200° und bei 202—204° ging der grösste Teil der Säure über, welcher bei nochmals wiederholter Destillation bei 203° konstant siedete. Die Säure ist im Kältegemisch nicht zum Erstarren zu bringen. Sie unterscheidet sich hierdurch, sowie durch ihren um 4° niedrigeren Siedepunkt und endlich durch die Alkohollöslichkeit ihres Baryumsalzes wesentlich von der γ-δ-Säure. Sie ist wie letztere sehr flüchtig und hygroskopisch und musste deshalb im Kügelchen verbrannt werden.

I. 0,2419 gr Substanz gaben 0,5570 gr CO_2 und 0,1910 gr H_2O.
II. 0,3350 gr Substanz gaben 0,7765 gr CO_2 und 0,2635 gr H_2O.
III. 0,3040 gr Substanz gaben 0,7015 gr CO_2 und 0,2408 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2$:	gefunden	I.	II.	III.
C: 63,16 %		62,80	63,21	62,93 %
H: 8,77 %		8,77	8,74	8,80 %.

Die Säure ist demnach eine Hexensäure und mit der γ-δ-Hexensäure isomere. Das Studium ihrer Salze ergab noch weitere Unterschiede der neuen Hexensäure gegenüber den schon bekannten.

Baryumsalz der δ-ε-Hexensäure.

1 gr der δ-ε-Hexensäure wurde in heisser wässeriger Lösung mit Baryumcarbonat neutralisiert. Im Filtrat trat erst nach sehr weitem Eindampfen eine Krystallhaut auf; und beim Verdunsten im Exsiccator schied sich das Salz in Form sehr kleiner feiner Krystallblättchen aus.

I. 0,2578 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° getrocknet 0,0007 gr H_2O, und die zurückbleibenden 0,2571 gr Salz gaben 0,1647 gr $BaSO_4$.

II. 0,2611 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° getrocknet 0,0005 gr H_2O und die zurückbleibenden 0,2606 gr trockenen Salzes gaben 0,1673 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ba$:	gefunden I.	II.
Ba: 37,74 %	37,66 %	37,74 %.

Der sehr geringe Wassergehalt lässt auf kein Krystallwasser schliessen. Das Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, in heissem Wasser kaum merklich löslicher als im kalten. Es unterscheidet sich von dem γ-δ-hexensauren Baryum durch seine vollständige und leichte Löslichkeit in Alkohol, durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser, sowie durch seine mangelhafte Krystallisationsfähigkeit.

Calciumsalz der δ-ε-Hexensäure.

1 gr der δ-ε-Hexensäure wurde in heisser wässeriger Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert. Nachdem die Lösung filtriert war, wurde sie auf dem Wasserbade eingedampft bis sich eine Krystallhaut zeigte. Beim Erkalten traten nur einige wenige Krystallflöckchen auf. Erst nach längerem Stehen im Exsiccator schied sich das Calciumsalz als krystallinische weisse Masse aus.

I. 0,2395 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 120—130° getrocknet 0,0156 gr H_2O und die zurückbleibenden 0,2239 gr gaben 0,1139 gr $CaSO_4$.

II. 0,2613 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 120—130° getrocknet 0,0170 gr H_2O und die zurückbleibenden 0,2443 gr Salz gaben 0,1236 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ca \cdot H_2O$:	gefunden	I.	II.
H_2O: 6,34 %		6,51 %	6,50 %.
Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ca$:			
Ca: 15,05 %		14,96 %	14,88 %.

Das Salz enthält demnach 1 Mol. Krystallwasser. Es ist zum Unterschied von γ-δ-hexensaurem Calcium im heissen Wasser um ein ganz geringes löslicher als im kalten Wasser und ist deshalb nur sehr schwer zur Krystallisation zu bringen. Man erhält immer nur eine weisse krystallinische Masse, welche auch in Alkohol leicht löslich ist. Es unterscheidet sich auch in diesem Punkte vom γ-δ-hexensauren Calcium, welches in Alkohol so gut wie unlöslich ist.

Cadmiumsalz der δ-ε-Hexensäure.

1 gr der δ-ε-Hexensäure wurde mit dest. Wasser versetzt und am Rückflusskühler mit Cadmiumcarbonat bis zur neutralen Reaktion gekocht. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Cadmiumcarbonats wurde die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft, bis sich eine Art Haut bildete. Da sich nach langem Stehen im Exsiccator keine weitere Krystallisation zeigte und auch alle Versuche, eine Krystallisation hervorzurufen, erfolglos blieben, so wurde die Lösung auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren fast vollständig eingedampft. Es schieden sich hierbei auf und in der Lösung reichlich amorphe Salzhäute ab. Das trockene Salz ist in Wasser schwer, in absolutem Alkohol fast unlöslich.

I. 0,3040 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,0116 gr H_2O, die zurückgebliebenen 0,2924 gr Salz hinterliessen nach mehrfachem Abrauchen mit H_2SO_4 und nachherigem leichten Glühen 0,1814 gr $CdSO_4$.

II. 0,2694 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0072 gr H_2O, die zurückbleibenden 0,2622 gr Salz hinterliessen wie oben behandelt 0,1630 gr $CdSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2$ Cd:	gefunden	I.	II.
Cd: 33,14 %		33,40 %	33,47 %.

Der wechselnde Wassergehalt des lufttrockenen Salzes ist wohl kaum auf einen Krystallwassergehalt zurückzu-

führen. Wie weitere Wasserbestimmungen ergeben haben, ist derselbe niemals konstant. Das völlige Fehlen einer Krystallisationsfähigkeit unterscheidet dieses Cadmiumsalz sehr unvorteilhaft von dem schön krystallisierenden Cadmiumsalz der γ-δ-Hexensäure.

Silbersalz der δ-ε-Hexensäure.

Das Silbersalz wurde durch Wechselzersetzung der wässerigen Lösung des Kalksalzes mit salpetersaurem Silber gewonnen. Der gallertartige Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem dest. Wasser gut ausgewaschen. Das im Vacuumexsiccator getrocknete Salz, welches sich an der Oberfläche durch Einwirkung des Lichtes bald bräunte, wurde der Elementaranalyse unterworfen:

0,3315 gr des bei 50° getrockneten Salzes hinterliessen im Schiffchen 0,1625 gr Ag und gaben 0,3976 gr CO_2 und 0,1223 gr H_2O.

Berechnet für ($C_6H_9O_2$) Ag:	gefunden:
A: 32,58 %	32,71 %
H: 4,07 %	4,10 %
Ag: 48,87 %	49,02 %.

Konstitutionsnachweis der δ-ε-Hexensäure.

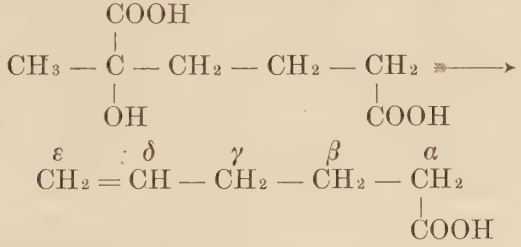
Wie sehr die eben beschriebene neue Hexensäure von der γ-δ-Hexensäure verschieden ist, geht aus folgender Tabelle hervor:

γ-δ-Hexensäure.	δ-ε-Hexensäure.
1. Siedepunkt 207°.	1. Siedepunkt 203°.
2. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 0°.	2. Erstarrt nicht im Kältegemisch.
3. Die Salze sind alle gut krystallisierbar.	3. Die Salze krystallisieren nur sehr schlecht oder gar nicht und sind im Wasser leichter löslich als die der γ-δ-Hexensäure.
4. Das Baryumsalz ist in abs. Alkohol nur zu etwa 5% löslich.	4. Das Baryumsalz ist in abs. Alkohol vollkommen und leicht löslich.

γ-δ-Hexensäure.	δ-ε-Hexensäure.
5. Das Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem.	5. Das Calciumsalz ist in heissem Wasser ein wenig löslicher als in kaltem.
6. Das Cadmiumsalz krystallisiert in schönen glänzenden Blättchen und Nadeln, welche das ganze Becherglas durchsetzten.	6. Das Cadmiumsalz ist auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen.

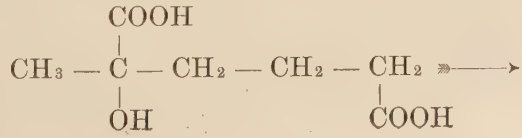
Da die Säure wie die γ-δ-Hexensäure aus der trockenen Destillation der α-Methyl-α-oxyadipinsäure hervorgegangen ist, so sind für ihre Bildungsweise nur zwei Möglichkeiten denkbar:

I. Bei der trockenen Destillation der α-Methyl-α-oxyadipinsäure ist wie bei der Bildung der γ-δ-Hexensäure die mittelständige Carboxylgruppe abgespalten; die Doppelbindung nun aber nach der δ-ε-Stellung verlegt worden:



Der Körper wäre also eine δ-ε-Hexensäure mit normaler Kette und endständiger Doppelbindung; oder:

II. Im Gegensatze zu der Bildung der γ-δ-Säure ist hier die endständige Carboxylgruppe abgespalten, die mittelständige erhalten geblieben. Das Produkt ist eine α-β-ungesättigte Säure mit verzweigter Kette, für welche noch zwei Formeln möglich sind:



$$CH_3 - \overset{\overset{COOH}{|}}{C} = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

oder $$CH_2 = \overset{\overset{COOH}{|}}{C} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Fällen konnte getroffen werden durch Reduktion der ungesättigten Säuren zur gesättigten. Im ersten Falle musste hierbei normale Capronsäure, im zweiten Methylpropylessigsäure entstehen.

Reduktion der δ-ε-Hexensäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

2 gr der bei 203° siedenden Hexensäure wurden mit 10 gr Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 0,5 gr roten Phosphor im Rohr eingeschmolzen und 5 Stunden lang auf gegen 200° erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt mit dest. Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die erhaltene reduzierte Säure mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt und alsdann mit verd. Schwefelsäure die Säure wieder in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterblieb die Säure als helles, schweissartig und nach ranziger Butter riechendes Öl.

Bei der fraktionierten Destillation derselben stieg das Thermometer rasch auf 200° und die Hauptmenge ging bei 203—205° über. Der Siedepunkt der normalen Capronsäure liegt bei 204,5° (*Lieben* und *Rossi*, Ann. 159, 75; *Fittig*, Ann. 200, 49 etc.), der der Methylpropylessigsäure bei 196° (*C. Liebermann* und *C. Scheibler*, Bd. 16, 1823, 193—194). (Durch ein Versehen wurde leider versäumt, auch den Schmelzpunkt des Produktes festzustellen.)

Die bei 203—205° siedende reduzierte Säure wurde nun noch mit Calciumcarbonat in das Calciumsalz über-

geführt. Dasselbe krystallisierte aus der eingeengten heissen Lösung in glänzenden Blättchen aus.

0,3510 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 100—120° getrocknet 0,0210 gr H_2O und die zurückbleibenden 0,3300 gr gaben 0,1675 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2\,Ca\,.\,H_2O$:	gefunden:
H_2O: = 6,25 %	5,98 %.
Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2\,Ca$:	gefunden:
Ca: = 14,81 %	14,93 %.

Durch den Siedepunkt sowohl als durch die Eigenschaften des Calciumsalzes ist die Identität des bei der Reduktion erhaltenen Produktes mit der normalen Capronsäure mit vollster Schärfe bewiesen. Daraus folgt dann auch die Konstitution der ungesättigten Säure als einer δ-ε-Hexensäure nach dem oben gegebenen Bildungsschema I.

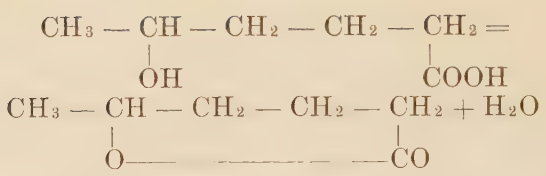
Bromwasserstoffadditionsprodukt der δ-ε-Hexensäure und Überführung desselben in das Capro-δ-Lacton.

Wie bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die γ-δ-Hexensäure eine γ-gebromte normale Capronsäure entstand, welche durch Kochen mit Wasser in die γ-Oxycapronsäure resp. in das Capro-γ-Lacton übergeführt werden konnte, so war zu erwarten, dass aus der δ-ε-Hexensäure von gerader Kette eine δ-gebromte normale Capronsäure erhalten würde, welche mit Wasser gekocht die entsprechende δ-Oxycapronsäure resp. das Capro-δ-Lacton liefern musste.

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH + HBr =$$
$$CH_3 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$$

$$CH_3 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH + H_2O =$$

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH + HBr$$



5 gr der bei 202—204° siedenden δ-ε-Hexensäure wurden mit einem grossen Überschuss von rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt. Die zuerst in Lösung gegangene Säure schied sich nach kurzer Zeit als Hydrobromid in Form eines über der Bromwasserstoffsäure schwimmenden, gelblich gefärbten, Öles ab. Die Reaktion wurde während 24 Stunden unter häufigem Umschütteln zu Ende geführt, das Produkt alsdann mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert.

Nach dem Verdunsten des Äthers blieb das Hydrobromid als kaum gelblich gefärbtes Öl zurück. Es wurde sofort ohne weitere Reinigung mit dest. Wasser während 3 Stunden zum lebhaften Kochen erhitzt. Nach dieser Zeit war das Öl vollständig verschwunden.

Die Lösung wurde bis zur Erschöpfung mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen desselben blieb eine helle, ölige, saure, bromfreie Flüssigkeit zurück.

Das Produkt wurde in Wasser gelöst und mit ein paar Tropfen Schwefelsäure aufgekocht, dann abgekühlt, mit Sodalösung alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. 10 Ausschüttelungen gaben kaum einen Tropfen eines süsslich, lactonartig riechenden Rückstandes. Es lag also sicher kein γ-Lacton vor, sondern eine nur schwierig in Lacton übergehende, wahrscheinlich eine δ-Oxysäure.

Die alkalische Lösung, die an Äther nichts mehr abgab, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Letzteren wurde die ganze Menge der Oxysäure zurückgewonnen. Sie wurde durch Kochen mit Baryumhydroxyd am Rückflusskühler ins Baryumsalz übergeführt. Nach dem Verdunsten der Lösung desselben blieb ein wasserheller Syrup zurück, der im Exsiccator zu einer weissen Masse erstarrte. Das Salz

zieht an der Luft leicht Wasser an. Es ist in heissem abs. Alkohol leicht löslich und wird beim Verdunsten desselben als amorphe Masse erhalten. Diese Eigenschaften stimmen alle mit den von *L. Wolff* (Ann. 216, 136) gemachten Angaben über δ-oxycapronsaures Baryum überein.

Die noch vorhandene Oxysäure, ca. 2 gr, wurde zur weiteren Identifizierung destilliert, um sie in das δ-Lacton überzuführen.

Das Thermometer stieg dann zuerst auf 100°, blieb dort einige Zeit konstant, indem Wasser überdestillierte und stieg dann schnell auf 228—232°, indem eine wasserhelle Flüssigkeit mit schwach süsslichem Geruch überging.

Alle Versuche, die bei 230—232°, nach nochmaliger Destillation, übergegangene Fraktion im Kältegemisch zum Erstarren zu bringen, waren erfolglos. Es ist dies leicht erklärlich, da nach *L. Wolff* (Ann. 216, 135) das δ-Lacton ein grosses Bestreben hat, schon aus der Luft Wasser anzuziehen und sich teilweise in die δ-Oxycapronsäure zu verwandeln. Bei der zu Gebote stehenden geringen Menge, welche der Destillation unterworfen wurde, war die Gelegenheit, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, reichlich gegeben: ein Gemisch von Lacton und Säure erstarrte natürlich nicht. Die Bildung einer geringen Menge Säure konnte durch schwache Rötung von Lackmuspapier auch nachgewiesen werden. Eine Probe der anfangs fast ganz neutralen Lösung in Wasser zeigte beim Stehenlassen nach einiger Zeit stark saure Reaktion.

Der Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften des Körpers machten eine Identität mit dem Capro-δ-Lacton immer wahrscheinlicher. Zur Gewissheit wurde dieselbe erhoben durch die Untersuchung des Silbersalzes.

Der ganze Rest des Capro-δ-Lactons wurde in das δ-oxycapronsaure Baryum übergeführt und in ziemlich verdünnter Lösung mit Silbernitrat gefällt. Es schied sich ein weisser colloïdaler Niederschlag aus, der sich im Gefäss ansetzte, so dass beim Umdrehen kein Tropfen des Inhaltes ausfloss.

Nach dem Lösen des Salzes in heissem Wasser gestand das Salz aus der ganz klaren Lösung beim Abkühlen zu einer steifen Gallerte, welche beim Absaugen in eine krystallinische Modifikation überging:

0,2540 gr des über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten, seideglänzenden Salzes gaben 0,2825 gr CO_2 und 0,1084 gr H_2O und hinterliessen 0,1145 gr Ag.

Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$:	gefunden:
C: 30,12 %	30,33 %
H: 4,60 %	4,74 %
Ag: 45,18 %	45,08 %.

Dieses ausserordentlich charakteristische Verhalten stimmt vollkommen mit den Angaben von *L. Wolff* (Ann. 216, 136) über das δ-oxycapronsaure Silber überein. Alle Versuche weisen auf das Überzeugendste nach, dass die neue Hexensäure eine δ-ε-Hexensäure mit endständiger Doppelbindung ist. Ihre Bildung ist ein neuer Beweis für die schon von *Fittig* hervorgehobene Thatsache (Ann. 283, 63), dass die sog. *Favorsky*'sche Regel (J. p. Ch. II. 44, 212) für ungesättigte Säuren wenigstens keine Geltung hat.

Die zweibasische ungesättigte Säure C.

Die durch Krystallisation von etwas unverändert mit überdestillierter α-Methyl-α-oxyadipinsäure getrennte zweibasische ungesättigte Säure C wurde durch wiederholtes Behandeln mit Tierkohle entfärbt und durch Umkrystallisieren gereinigt, bis sich ihr Schmelzpunkt nicht mehr erhöhen liess: er lag alsdann bei 153°.

I. 0,2853 gr der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,5549 gr CO_2 und 0,1669 gr H_2O.
II. 0,3300 gr gaben 0,6456 gr CO_2 und 0,1884 gr H_2O.

Berechnet für $C_7H_{10}O_4$:	gefunden	I.	II.
C: 53,16 %		53,04 %	53,35 %
H: 6,33 %		6,50 %	6,34 %.

Die Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisiert deshalb aus heisser, wäs-

seriger Lösung bei langsamer Abkühlung in langen, kräftigen Säulen oder Nadeln. In Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther ist sie nahezu oder ganz unlöslich. Die Analyse ihrer Salze bestätigte ihre Bibasicität.

Baryumsalz der zweibasischen ungesättigten Säure.

1 gr der Säure wurde in heisser wässeriger Lösung mit Baryumcarbonat neutralisiert und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Krystallhaut eingedampft. Nach dem Eindunsten im Exsiccator schieden sich dort bald kleine Büschel von Nädelchen aus. Dieselben wurden auf dem Filter von einigen Tropfen Mutterlauge getrennt und in lufttrockenem Zustand analysiert.

0,3595 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0706 gr H_2O und die zurückbleibenden 0,2889 gr gaben 0,2288 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_7H_8O_4Ba)_4H_2O$:	gefunden:
H_2O: 19,73 %	19,64 %.
Berechnet für $(C_7H_8O_4Ba)$:	gefunden:
Ba: 46,76 %	46,57 %.

Das Salz führt demnach 4 Mol. Krystallwasser.

Calciumsalz der zweibasischen ungesättigten Säure.

1 gr der Säure wurde in Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat neutralisiert. Nach dem Filtrieren und Eindampfen der Lösung schied sich auch dieses Salz im Exsiccator in glänzenden Nädelchen und Flitterchen aus.

0,2420 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 120—130° 0,0200 gr H_2O und die zurückbleibenden 0,2222 gr gaben 0,1408 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_7H_8O_4Ca)H_2O$:	gefunden:
H_2O: 8,41 %	8,26 %.
Berechnet für $(C_7H_8O_4Ca)$:	gefunden:
Ca: 18,69 %	18,63 %.

Silbersalz der zweibasischen ungesättigten Säure.

Das Silbersalz wurde durch Wechselzersetzung der wässerigen Lösung des Kalksalzes mit Silbernitrat ge-

wonnen als gallertartiger Niederschlag, welcher wie Aluminiumhydroxyd aussieht. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit dest. kaltem Wasser gut ausgewaschen, und alsdann im Vacuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Es hinterblieb ein lichtbeständiges weisses Pulver.

I. 0,2720 gr desselben bei 100° getrocknet hinterliessen beim Glühen 0,1585 gr Ag.

II. 0,3348 gr des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2770 gr CO_2 und 0,0660 gr H_2O.

Berechnet für $C_7H_8O_4Ag_2$:	gefunden	I.	II.
C: 22,68 %		—	22,56 %
H: 2,24 %		—	2,19 %
Ag: 58,07 %		58,27 %	—

Die wenigen Angaben über die zweibasische ungesättigte Säure liessen die Frage nach der Konstitution derselben unberührt. Es ist deshalb noch unentschieden, ob ihr die Formel

$$CH_3 - \overset{\overset{COOH}{|}}{C} = CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$$

oder $$CH_2 = \overset{\overset{COOH}{|}}{C} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$$

zukommt.

Kurze Zusammenstellung der Resultate.

Die zuerst von *L. Wolff* (Ann. 216, 129) dargestellte Acetobuttersäure liefert durch Blausäureanlagerung das halbseitige Nitril der α-Methyl-α-oxyadipinsäure:

$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH + HCN =$$

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CN}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$$

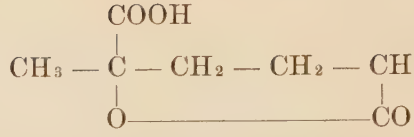
Dieses wird durch Verseifung mit Salzsäure in die α-Methyl-α-oxyadipinsäure übergeführt:

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CN}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH \longrightarrow$$

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH \longrightarrow$$

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$$

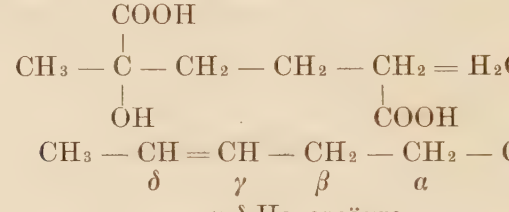
Die α-Methyl-α-oxyadipinsäure ist als Oxysäure sehr beständig und unterscheidet sich hierdurch von den andern bis jetzt dargestellten δ-Lactonsäuren. Sie lässt sich indessen durch kurzes Erwärmen auf 100° in die entsprechende Lactonsäure überführen:



Caprodeltalactondeltacarbonsäure.

Die Lactonsäure ihrerseits ist sehr unbeständig. Sie zieht an feuchter Luft sofort Wasser an und verwandelt sich wieder in Oxysäure.

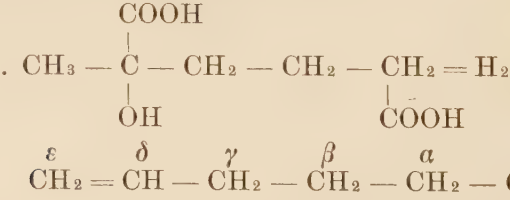
Bei der Destillation reagiert die α-Methyl-α-oxyadipinsäure nach drei Richtungen:



γ-δ-Hexensäure.

Dieses ist eine flüchtige hygroskopische Säure, welche bei 207 ° siedet, im Kältegemisch erstarrt und bei 0 ° schmilzt.

Ihre Identität mit *Fichters* γ-δ-Hexensäure (aus Capro-δ-lacton-γ-carbonsäure) wurde durch die Eigenschaften der freien Säure, sowie durch diejenigen der Salze mit vollkommenster Sicherheit festgestellt.



δ-ε-Hexensäure.

Die δ-ε-Hexensäure ist wie die γ-δ-Hexensäure eine flüchtige, hygroskopische Säure. Sie siedet bei 203 ° und erstarrt nicht im Kältegemisch. Durch die leichtere Löslichkeit ihrer Salze in Wasser und Alkohol, sowie durch die geringere Krystallisationsfähigkeit derselben unterscheidet sie sich wesentlich von der γ-δ-Hexensäure.

Die gerade Kette der Kohlenstoffatome der δ-ε-Hexen-

säure wurde durch Reduktion derselben mit Jodwasserstoff und Phosphor zur normalen Capronsäure nachgewiesen. Ganz besonders differieren aber die γ-δ- und die δ-ε-Hexensäure in folgendem Punkte:

Während aus dem Hydrobromid der γ-δ-Hexensäure durch Kochen mit Wasser das Capro-γ-Lacton entsteht, giebt das Hydrobromid der δ-ε-Hexensäure bei genau derselben Behandlung die δ-Oxycapronsäure.

Diese Reaktion ist es speziell, welche die Säure als δ-ε-Säure ganz sicher charakterisiert, denn nur eine δ-ε-ungesättigte Säure kann bei der Anlagerung von Bromwasserstoff und nachherigem Kochen mit Wasser eine δ-Oxysäure resp. ein δ-Lacton geben. Durch diese Reaktion ist auch die Vermutung, dass die Säure mit der γ-δ-Säure nur stereoisomer sei, vollkommen abgewiesen.

III. $CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{COOH}{\overset{|}{C}}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH = H_2O +$

$CH_3 - \overset{COOH}{\overset{|}{C}} = CH - CH_2 - CH_2 - COOH$

Methyladipaconsäure

oder $CH_2 = \overset{COOH}{\overset{|}{C}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$

Methylenadipinsäure.

Welche von beiden Formeln der Säure zukommt, ist einstweilen nicht zu entscheiden, man bezeichnet die Säure am vorteilhaftesten als:

Hexensäure 1 — methylsäure 5 —, ohne über den Ort der Doppelbindung etwas auszusagen. Sie ist isomer mit der Capro-δ-lacton-δ-carbonsäure.

Ein Lacton, wie es *Fittig* bei der Destillation der Paraconsäure stets erhalten, konnte unter den Destillationsprodukten der α-Methyl-α-oxyadipinsäure nur in Spuren aufgefunden werden.